
**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$:
РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

© 2021 г. В. А. Ворожцов^{1, 2, *}, Д. А. Юрченко¹, В. И. Альяшев^{1, 3, 4}, В. Л. Столярова^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ФГУП “НИТИ им. А.П. Александрова”,
Копорское шоссе, 72, Ленинградская область, Сосновый Бор, 188540 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: st011089@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Рассмотрены фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ до температуры 2550.15 К, рассчитанные с использованием базы данных Nuclea, при сопоставлении с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Рассчитанные восемь изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы являются дополнением к ранее полученным немногочисленным экспериментальным данным. Проведено обсуждение фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при сопоставлении с соответствующими бинарными системами.

Ключевые слова: фазовые равновесия, термодинамические свойства, база данных Nuclea

DOI: 10.31857/S0132665121050176

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе многокомпонентной стеклокерамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ представляют значительный интерес при разработке оптимальных и актуальных решений в различных областях современной техники:

– для технологии огнеупоров и протекторных покрытий жаростойких металлических материалов [1, 2],

– для оптической промышленности, медицинского и стоматологического применения [3, 4],

– при производстве стеклокерамики с низкими коэффициентами теплового расширения [5] и стеклокерамики с высокой объемной прочностью [6, 7],

– при получении материалов с высокой каталитической активностью [8], керамических матричных композитов [9], подложек интегральных схем для высокоскоростных компьютеров [10, 11], материалов с высокой химической стойкостью [12–15].

Актуальность рассмотрения фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ продиктована широким спектром потенциальных практических приложений найденных экспериментальных данных и теоретических подходов при анализе, моделировании и прогнозировании различных высокотемпературных процессов в металлургии, аэро-

космической технике, при получении стекол, стеклокерамики и покрытий. Особенно следует отметить уникальные свойства стеклокерамических люминесцирующих материалов, которые могут быть получены на основе рассматриваемой системы, такие как высокая химическая устойчивость, термостойкость, низкий коэффициент линейного теплового расширения, высокие механические и диэлектрические свойства.

Однако недостаток и противоречивость данных о фазовых равновесиях и высокотемпературных физико-химических свойствах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ не позволяют выбрать оптимальные условия синтеза и эксплуатации перспективных материалов нового поколения на ее основе.

Современные подходы к разработке перспективных высокотемпературных материалов и технологий требуют достоверной информации о:

- фазовых равновесиях в рассматриваемых системах,
- процессах испарения и термодинамических свойствах при высоких температурах,
- теоретических подходах для моделирования, в частности термодинамических свойств и фазовых равновесий в многокомпонентных системах при высоких температурах.

В настоящее время эта комплексная задача находит решение при создании баз термодинамических данных и моделей, необходимых для прогнозирования физико-химических свойств материалов и поиска оптимальных технологических решений при высоких температурах, среди них созданные в последнее десятилетие базы данных ThermoCalc [16], FactSage [17], SGTE [18] и Nuclea [19]. Дальнейшая работа в данном направлении позволяет получать взаимосогласованную и взаимодополняющую информацию, в частности о фазовых равновесиях в исследуемых системах, что в значительной степени облегчает поиск и разработку материалов и технологий нового поколения.

Таким образом, для расширения круга задач, которые могут быть решены с использованием материалов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, необходимо, в частности, наличие достоверной информации о фазовых равновесиях. С этой целью в настоящей работе проведен обзор известной информации о диаграммах состояния бинарных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ и экспериментальных данных о фазовых равновесиях в рассматриваемой трехкомпонентной системе, а также представлены результаты расчета сечений ее фазовой диаграммы с использованием базы данных Nuclea [19]. В настоящее время отсутствует единая точка зрения о фазовых равновесиях даже в составляющих эту систему бинарных системах, что обусловлено высокими температурами проведения экспериментальных исследований, а также сложностью достижения и стабилизации равновесного состояния исследуемых образцов рассматриваемой системы. В настоящей работе предпринята попытка провести дальнейшую экспертную оценку имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ и дополнить ее результатами, полученными с использованием базы данных Nuclea [19].

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим имеющиеся данные о фазовых равновесиях в бинарных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, дополняющие данные, приведенные в справочных изданиях [20, 21].

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ не обнаружены химические соединения. Диаграмма состояния указанной системы относится к эвтектическому типу с областью твердых растворов со стороны ZrO_2 . В одной из ранних работ [22] было установлено существование высокотемпературной фазы $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позже не было подтверждено. Найденные величины пределов растворимости Al_2O_3 в полиморфных модификациях ZrO_2 , а также температуры фазовых переходов согласно работам [22–25] различны, однако данные о

топологии фазовых равновесий в этой системе не противоречат друг другу (рис. 1). Оптимизация фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ проводилась неоднократно [26–30] в рамках подхода Calphad [31]. Отметим, что в работе [28] была выполнена оптимизация термодинамического описания рассматриваемой системы с использованием только экспериментальных данных о фазовых равновесиях без привлечения термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ вследствие их отсутствия. В [29] особое внимание было уделено выявлению пределов растворимости оксида алюминия в тетрагональной и кубической модификациях ZrO_2 при оптимизации фазовой диаграммы этой системы. Дальнейшая переоценка параметров смещения в тетрагональном и кубическом твердых растворах на основе ZrO_2 была проведена в работе [30] в связи с изменениями термодинамического описания полиморфных модификаций ZrO_2 .

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ изучена неоднократно [32–36] вследствие ее исключительной значимости в технологии огнеупоров, в особенности благодаря уникальным физико-химическим свойствам муллита и корунда. Имеющиеся в литературе данные о диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ различаются топологической особенностью, связанной с характером плавления муллита и областью гомогенности этого соединения. В одной из первых работ, выполненных в данном направлении [32], фаза муллита была представлена на диаграмме состояния фазой постоянного состава, разлагающейся перитектически при температуре 2083 К. Дальнейшие детальные исследования фазовых равновесий в области образования муллита позволили показать конгруэнтный характер его плавления и обнаружили область гомогенности данной фазы в исследуемой системе (рис. 2а–в). В работах [37, 38] проведена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ по обобщенному массиву экспериментальных данных, в которой уточнены границы существования фазы на основе муллита вплоть до ее плавления (рис. 2д). Необходимо отметить работы [39, 40], в которых выполнено изучение область метастабильного расслаивания в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 2е) [39].

Согласно [20, 21], в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ найдено только одно соединение – силикат циркония ZrSiO_4 . Имеющиеся в литературе данные [41–45] не позволяют сделать однозначное заключение о высокотемпературном поведении ZrSiO_4 , так как в некоторых работах наблюдалось перитектическое разложение на тетрагональный ZrO_2 и жидкую фазу, а по результатам других работ выявлен распад ZrSiO_4 в твердой фазе на тетрагональный ZrO_2 и кристобалит. Отметим, что температура, при которой происходит твердофазное разложение циркона, очень близка к температуре эвтектики в данной системе, чем и обусловлена сложность достоверного установления природы разложения указанного соединения. Следует подчеркнуть отсутствие существенной растворимости компонентов системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ друг в друге, а также наличие высокотемпературной области жидкофазного расслаивания в рассматриваемой системе, границы которой в различных работах (особенно температура критической точки) заметно различаются (рис. 3). Критический анализ имеющихся данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ выполнен в работе Sun Yong Kwon и In-Ho Jung [46], в которой впервые проведена оптимизация фазовой диаграммы этой системы в рамках подхода Calphad.

Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ были изучены экспериментально только в одной работе [47]. Исследования [47] были вызваны необходимостью получения непротиворечивой информации о фазовых равновесиях в рассматриваемой трехкомпонентной системе при отработке технологии композиционных материалов в концентрационном интервале муллит–оксид циркония. К основным итогам этой работы следует отнести:

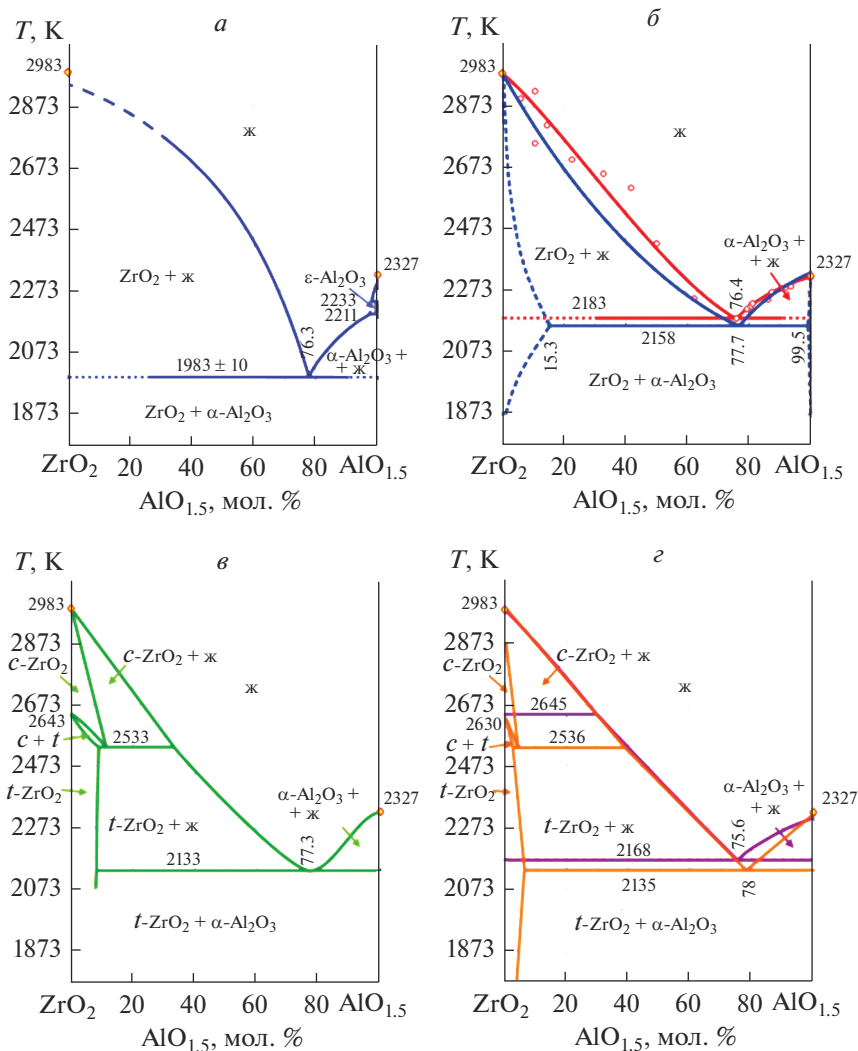


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Данные работ: (а) [22]; (б) — [23], — [24]; (в) [25]; (г) — [26], — [27].

– идентификацию трехкомпонентной инвариантной точки, отвечающей температуре 1978 ± 5 К (менее, чем предполагалось ранее) и составу, содержащему $0.72\text{AlO}_{1.5} : 0.16\text{SiO}_2 : 0.12\text{ZrO}_2$, мол. дол.,

– уточнение границ фазовых областей в окрестности указанной выше точки. Полученные проекции поверхности ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ приведены на рис. 4 [47].

В настоящей работе был проведен термодинамический расчет фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea и минимизатора энергии Гиббса Gemini2 [19, 48]. Ранее используемая база данных была предложена для оптимизации и оценки термодинамических свойств систем, представляющих ин-

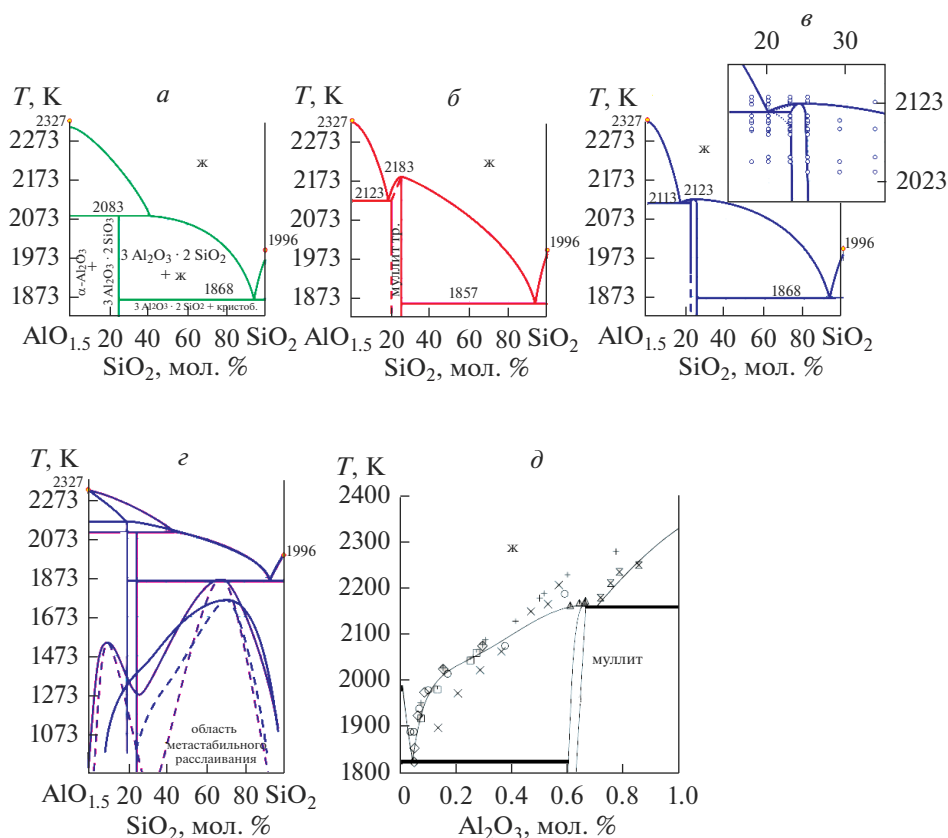


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Данные работ: (а) [32]; (б) [35]; (в) [36]; (г) [39]; (д) [37].

интерес для анализа протекания тяжелых аварий на атомных электростанциях на внутренней и внекорпусной стадии. В дальнейшем база данных Nuclea нашла применение для решения более широкого круга задач при рассмотрении фазовых равновесий в многокомпонентных системах. База данных Nuclea [19, 48] представляет собой систематический анализ результатов экспериментального изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств в более чем трехстах бинарных и трехкомпонентных системах, представленных в виде самосогласованных диаграмм состояния. Эта информация хранится в базе данных в виде концентрационных и температурных зависимостей энергии Гиббса изученных в этих системах фаз. Используемый в данной работе минимизатор энергии Гиббса Gemini2 [19, 48] позволяет проводить экстраполяцию при термодинамическом описании систем, которые не были включены в базу данных при ее разработке.

Для описания термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в базе данных Nuclea взяты данные работ Alper et al. [23] и Fischer et al. [24]. Однако при этом на фазовой диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ не учтена область твердых растворов со стороны ZrO_2 , а учтены только температуры фазовых переходов между полиморфными модификациями ZrO_2 . При описании термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в базе данных Nuclea принята фазовая диаграмма, приведенная в работе [33], со скор-

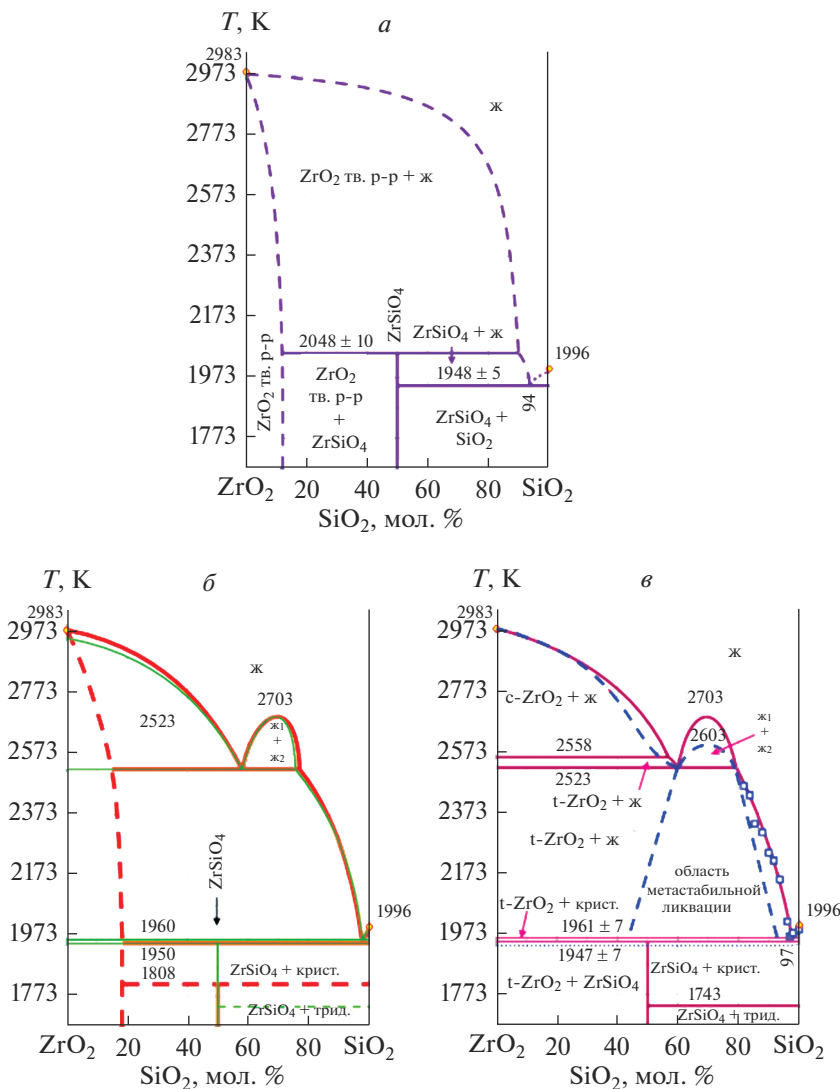


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$. Данные работ: (а) [41]; (б) — [42], — [43]; (в) — [44], — □ [45].

ректированным ходом ветки ликвидуса со стороны SiO_2 с учетом наличия метастабильной области расслаивания. К сожалению, в данной версии фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в базе данных Nuclea не учтена область гомогенности и пределы существования фазы на основе муллита. При моделировании фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ в базе данных Nuclea были использованы данные, полученные Жирновой [49] в высокотемпературной части фазовой диаграммы, результаты Торопова и Галахова [42], а также Butterman и Foster [44]. Анализ результатов, приведенных в базе данных Nuclea для системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, иллюстрирует несоответствие расчет-

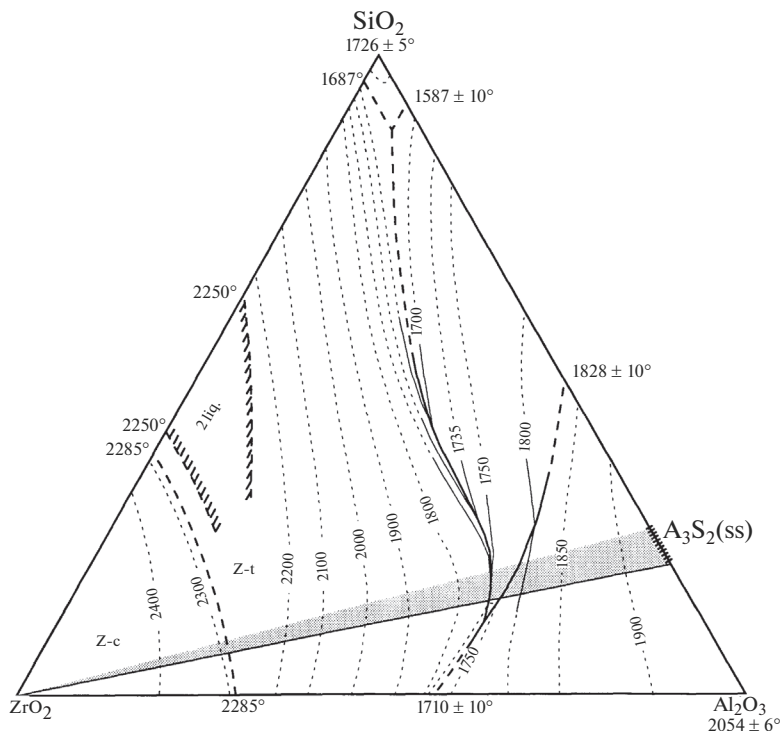


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, предложенные в [47]. Температуры даны в градусах Цельсия согласно оригинальной работе.

ных и экспериментальных данных в области кривой ликвидуса, близкой к SiO_2 . Это обстоятельство в дальнейшем может привести к некорректным результатам прогнозирования фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$. Именно по этой причине предлагаемые в данной работе результаты расчета фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea могут иметь ряд недостатков, в особенности в области существования муллита и концентрационных диапазонах вблизи ZrO_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты расчета фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea [19, 48] представлены в виде изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы. Расчет проводился начиная с температуры 400.15 К. В интервале температур 400.15–1327.15 К на сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдались следующие три поля трехфазных равновесий: $\text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 + \text{муллит}$; $\text{ZrSiO}_4 + \text{муллит} + \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. При этом по мере повышения температуры наблюдалось изменение полиморфных модификаций SiO_2 : $\alpha\text{-кварц} \Leftrightarrow \beta\text{-кварц}$ при температуре 847.00 К и $\beta\text{-кварц} \Leftrightarrow \text{тридимит}$ при температуре 1143.00 К. При температуре 1327.54 К отмечено изменение состава трехфазных фазовых полей (рис. 5). Неизменным осталось равновесие $\text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 + \text{муллит}$, при одновременном появлении новых трехфазных полей $\text{ZrSiO}_4 + \text{муллит} +$

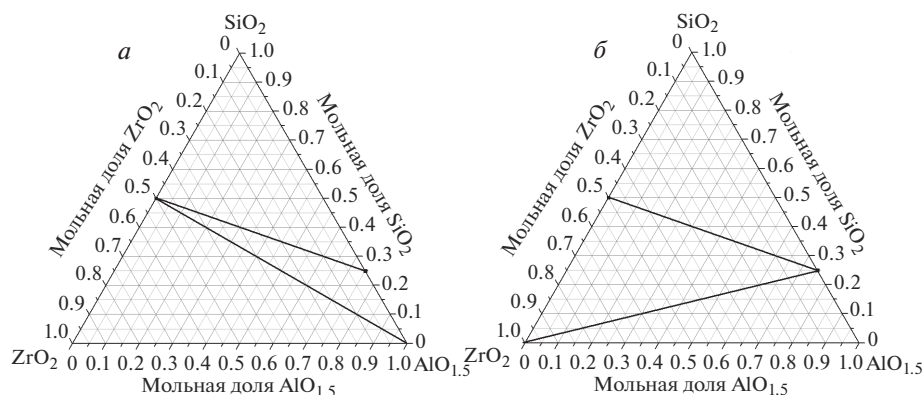


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea: температурный интервал 400.15–1327.54 К (а); температурный интервал 1327.54–1834.40 К (б). $\text{AlO}_{1.5}$ – тригональная модификация. ZrO_2 : моноклинная модификация при 400.15–1478.00 К, тетрагональная модификация 1478.00–1834.40 К. SiO_2 : α -кварц при 400.15–847.00 К, β -кварц при 847.00–1143.00 К, тридимит при 1143.00–1744.00 К, кристобалит при 1744.00–1834.40 К.

+ ZrO_2 и муллит + ZrO_2 + Al_2O_3 . Вследствие этого при температурах выше 1327.54 К в равновесном состоянии наблюдались моноклинный ZrO_2 и муллит, что не отмечалось ранее при более низкой температуре.

При дальнейшем повышении температуры до 1834.41 К в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдалась тройная эвтектика, что на 33.59 К ниже, чем температура эвтектики в бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, равная 1868.00 К. В равновесии в указанной тройной эвтектике находились фазы кристобалит SiO_2 , циркон ZrSiO_4 , муллит и расплав состава $0.041\text{AlO}_{1.5} : 0.015\text{ZrO}_2 : 0.944\text{SiO}_2$, мол. дол. На рис. 6 дано рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 1868.00 К. На данном изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ (рис. 6), получено восемь фазовых полей. Два поля отражают трехфазные равновесия субсолидусной области (ZrSiO_4 + муллит + ZrO_2 и муллит + ZrO_2 + Al_2O_3) без учета однофазной области гомогенности муллита и связанных с ней двухфазных полей. Далее отмечены два поля трехфазных равновесий расплава с твердыми фазами ZrSiO_4 + муллит и SiO_2 + ZrSiO_4 ; три поля двухфазных равновесий жидкой фазы с фазами SiO_2 , ZrSiO_4 и муллитом, а также поле гомогенного расплава, примыкающего к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Согласно базе данных Nuclea [19, 48], повышение температуры до 1910.00 К приводит к разложению циркона ZrSiO_4 . На рис. 7 проиллюстрировано уменьшение концентрационных диапазонов фазовых полей с участием циркона при повышении температуры вплоть до полного разложения этого соединения при 1910.15 К. Следствием этого явилось возникновение двухфазного равновесия с участием оксида циркония и расплава, которое ранее не наблюдалось.

Дальнейшее увеличение температуры до максимальной температуры 2550.15 К, при которой выполнен настоящий расчет сечений фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, приводило к расширению концентрационной области гомогенного расплава на треугольнике Гиббса–Розебома. При температуре 1997.00 К наблюдалось плавление SiO_2 . Отметим, что вторая тройная эвтектика в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ была получена с использованием базы данных Nuclea при температуре 2059.95 К и отвечала четырехфазному

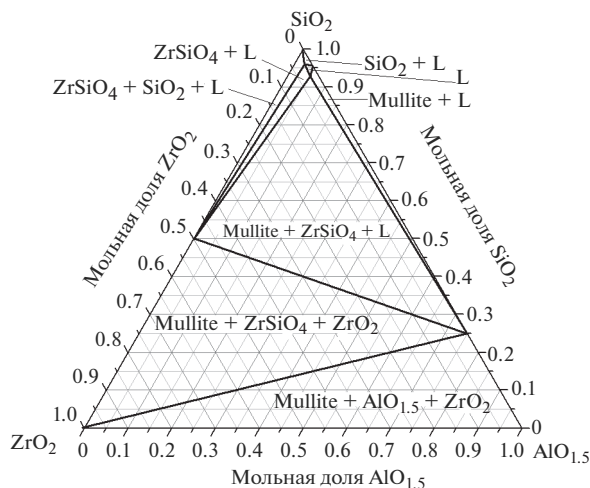


Рис. 6. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 1868.00 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, SiO_2 – кристобалит, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

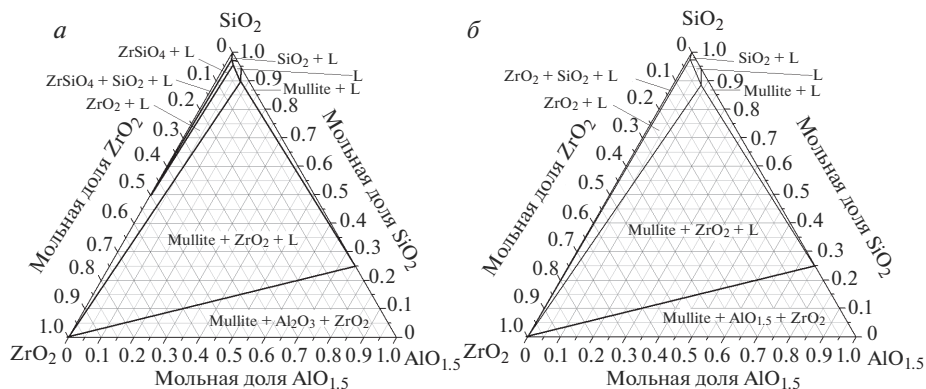


Рис. 7. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температурах: 1900.15 К (а) и 1910.15 К (б), рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, SiO_2 – кристобалит, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

равновесию твердых фаз муллита, тригонального оксида алюминия и тетрагонального оксида циркония, а также расплава состава $0.658\text{AlO}_{1.5} : 0.166\text{ZrO}_2 : 0.176\text{SiO}_2$, мол. дол. Найденная в результате расчета температура второй эвтектической точки на 81.95 К превышала экспериментальную величину, определенную ранее [47] и равную 1978 ± 5 К. Повышение температуры до 2100.15 К (рис. 8), приводило к исчезновению поля трехфазного равновесия расплава, муллита и ZrO_2 , приведенного выше на рис. 7.

Далее было рассчитано изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при более высокой температуре 2163 К. Выбор данной температуры был обусловлен необходимостью рассмотрения фазовых равновесий в исследуемой

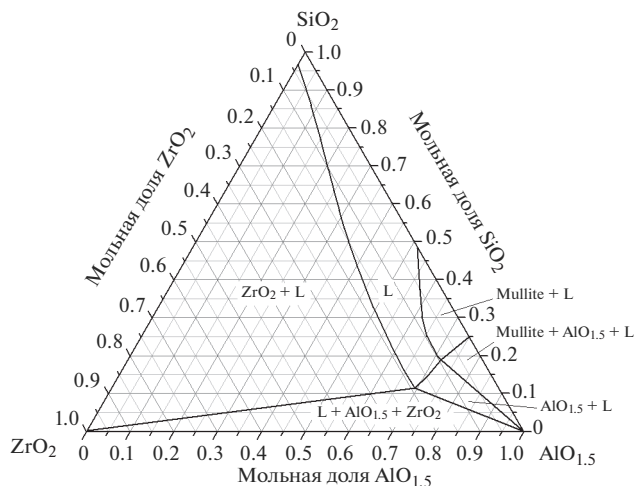


Рис. 8. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2100.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

системе выше второй эвтектической точки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, однако до плавления муллита при температуре 2167.40 К. Отметим, что согласно фазовой диаграмме бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, приведенной в базе данных Nuclea, при температуре 2163 К должно наблюдаться двухфазное равновесие муллит–расплав. При этом в отличие от фазовых равновесий, приведенных на рис. 6–8, расплав рассматриваемой системы должен быть обогащен по сравнению с муллитом не SiO_2 , а Al_2O_3 . Однако проведенные расчеты при температуре 2163 К не свидетельствовали о наличии каких-либо равновесий с участием муллита в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, включая равновесие муллит–расплав. Таким образом, на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2163 К получены только четыре поля фазовых равновесий: гомогенный расплав, два поля двухфазных равновесий тетрагонального ZrO_2 с расплавом и корунда с расплавом, а также трехфазное равновесие расплава, ZrO_2 и корунда.

Одна из возможных причин наблюдаемого противоречия рассчитанных равновесий в трехкомпонентной системе с оптимизированной фазовой диаграммой бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ может быть связана с погрешностями термодинамических расчетов при рассмотрении фазовых переходов. Известно, что энергии Гиббса фаз, имеющихся в базе данных Nuclea, аппроксимированы уравнением Редлиха–Кистера с коэффициентами, зависящими от температуры. При этом вблизи температуры фазового перехода, когда энергии Гиббса наборов фаз, существующих до и после перехода, становятся равными, особенно значимыми становятся погрешности аппроксимации энергий Гиббса. В указанных случаях при приблизительном равенстве энергий Гиббса наборов фаз, существующих до и после перехода, небольшие отклонения в значениях энергий Гиббса вследствие погрешностей аппроксимации могут приводить к некорректному изменению числа и природы фаз в равновесии. По-видимому, именно это обстоятельство может являться одним из объяснений противоречия между фазовыми диаграммами бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, отмеченного в настоящей работе.

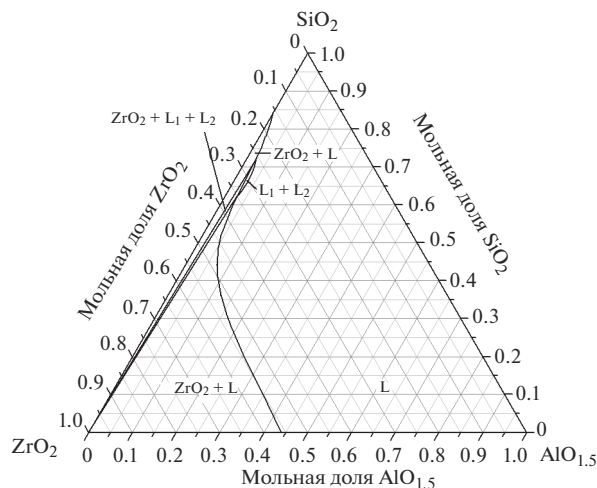


Рис. 9. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2500.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация. Отмечена область жидкофазной несмешиваемости, примыкающая к полю трехфазного равновесия ZrO_2 и двух различных составов расплава L_1 и L_2 .

При повышении температуры до 2173.80 К, соответствующей температуре эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ при содержании ZrO_2 , равном 0.243 мол. дол., на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ исчезло поле трехфазного равновесия расплава, ZrO_2 и корунда. Следует отметить, что при более высоких температурах на фазовой диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ не найдено больше трехфазных равновесий с участием двух твердых фаз.

Дальнейшее увеличение температуры привело к уменьшению протяженности концентрационных областей полей двухфазных равновесий тетрагонального ZrO_2 с расплавом и корунда с расплавом. Установлено, что исчезновение двухфазного равновесия корунда с расплавом при температуре 2327.00 К соответствует температуре плавления оксида алюминия.

Как отмечалось ранее, в бинарной системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдается жидкофазное расслаивание, начиная с температуры 2534.90 К, причем эта температура соответствует трехфазному равновесию тетрагонального ZrO_2 и двух жидких фаз составов $0.237\text{ZrO}_2 : 0.763\text{SiO}_2$ и $0.411\text{ZrO}_2 : 0.589\text{SiO}_2$, мол. дол. Однако в результате проведенного расчета в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ уже при температуре 2500 К было показано существование несмешиваемости в расплаве, примыкающей к полю трехфазного равновесия ZrO_2 и двух различных составов расплава (рис. 9). Концентрационная область расслаивания, как следует из данных, представленных на рис. 9, невелика. Максимальная протяженность данной области по $\text{AlO}_{1.5}$ составила при лишь около 0.005 мол. дол. при 0.027–0.033 мол. дол. $\text{AlO}_{1.5}$, а по SiO_2 около 0.100 мол. дол. при 0.621–0.721 мол. дол. SiO_2 .

Рассчитанное в настоящей работе изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2550.15 К (рис. 10), также характеризуется наличием области жидкофазного расслаивания. Максимальная протяженность этой области по SiO_2 соответствует концентрационному диапазону несмешиваемости в би-

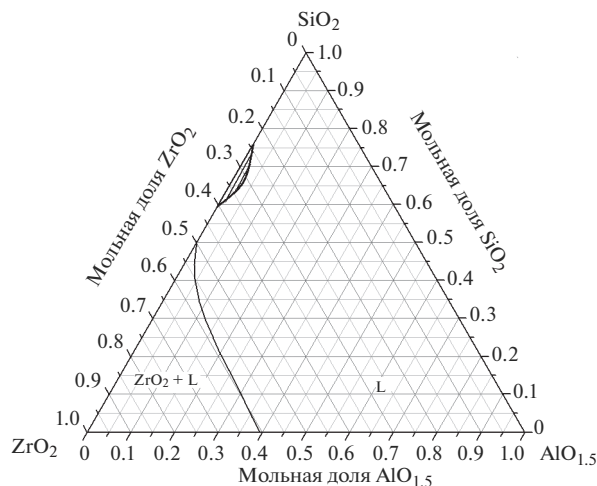


Рис. 10. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2550.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация. Отмечена область жидкофазной несмешиваемости. Прямые линии внутри области несмешиваемости соответствуют ноде, связывающей составы равновесно сосуществующих расплавов.

нарной системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при указанной температуре, равному 0.593–0.759 мол. дол. SiO_2 . Необходимо подчеркнуть, что введение оксида алюминия в систему $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ значительно уменьшало протяженность области несмешиваемости. В целом в указанной выше области распада изученной трехкомпонентной системы мольная доля $\text{AlO}_{1.5}$ не превышала 0.025.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненное в настоящей работе сопоставление результатов моделирования фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ до температуры 2550.15 К с имеющимися экспериментальными данными в трехкомпонентной [47] и бинарных системах свидетельствует о необходимости дальнейшей модификации использованной в настоящей работе базы данных Nuclea [19, 48]. Однако ее проведение в настоящее время невозможно из-за ограничений на внесение дополнительных уточнений, которые позволяли бы проводить улучшение взаимной согласованности данных, восполнять пробелы при появлении результатов новых экспериментальных исследований и выполнять экспертную оценку согласно новым полученным результатам. Указанное обстоятельство еще раз подчеркивает необходимость создания национальной базы термодинамических данных и моделей для прогнозирования фазовых равновесий многокомпонентных оксидных систем при высоких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Claussen N., Jahn J.* Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1980. V. 63. № 3–4. P. 228–229.
2. *Garvie R.C., Goss M.F., Marshall S., Urbani C.* Designing advanced refractories with monoclinic zirconia polycrystals // *Mater. Sci. Forum.* 1988. V. 34–36. P. 681–688.
3. *Frank M., Schweiger M., Rheinberger V., Höland W.* High-strength translucent sintered glass-ceramic for dental restorations. // *Glas. Ber. Glas. Sci. Technol.* 1998. V. 71. P. 345–348.
4. *Höland W., Schweiger M., Frank M., Rheinberger V.* A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® glass-ceramics // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. V. 53. № 4. P. 297–303.
5. *Barry T.I., Cox J.M., Morrell R.* Cordierite glass-ceramics-effect of TiO₂ and ZrO₂ content on phase sequence during heat treatment // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. № 3. P. 594–610.
6. *Höland W., Wange P., Carl G., Vogel W., Heidenreich E., Erxleben H.* TiO₂-haltige hochfeste Glas-keramiken aus dem System SiO₂-Al₂O₃-MgO // *Silikattechnik.* 1984. V. 35. № 6. P. 181–184.
7. *Carl G., Höche T., Voigt B.* Crystallisation behaviour of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂ glass // *Phys. Chem. Glas.* 2002. V. 43. P. 256–258.
8. *Sabu K.R.P., Rao K.V.C., Nair C.G.R.* A comparative study on the acidic properties and catalytic activities of TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, Al₂O₃-TiO₂, and TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 6. P. 1920–1925.
9. *Chaim R., Talanker V.* Microstructure and mechanical properties of SiC platelet/cordierite glass-ceramic composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 1. P. 166–172.
10. *Tummala R.R.* Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 5. P. 895–908.
11. *Knickerbocker S.H., Kumar A.H., Herron L.W.* Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1993. V. 72. № 1. P. 90–95.
12. *Gregory A.G., Veasey T.J.* The crystallisation of cordierite glass // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 10. P. 1312–1321.
13. *Sales M., Alarcon J.* Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 9. P. 2341–2347.
14. *McCoy M.A., Heuer A.H.* Microstructural characterization and fracture toughness of cordierite-ZrO₂ glass-ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. № 8. P. 673–677.
15. *Awano M., Takagi H., Kuwahara Y.* Grinding effects on the synthesis and sintering of cordierite // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. № 9. P. 2535–2540.
16. *Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B.* Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2002. V. 26. № 2. P. 273–312.
17. *Bale C.W., Chartrand P., Degerov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S.* FactSage thermochemical software and databases // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2002. V. 26. № 2. P. 189–228.
18. *Ansara I.* Aims and Achievements of the Scientific Group Thermodata Europe. Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering / Ed. Caliste J.-P. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. P. 33–38.
19. *Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentseva L.* Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // *Prog. Nucl. Energy.* 2010. V. 52. № 1. P. 84–96.
20. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Латин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. 2–е, доп. изд. / Под ред. Торопова Н.А. // Л.: Наука. 1969. 822 p.
21. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists // Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.
22. *Cevales G.* Das Zustandsdiagramm Al₂O₃-ZrO₂ und die Bestimmung einer neuen Hochtemperaturphase (ε-Al₂O₃) // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1968. V. 45. № 5. P. 216–219.
23. *Alper A.M., McNally R.N., Doman R.C.* Phase equilibria in the Al₂O₃-ZrO₂ system // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1964. V. 43. № 9. P. 643–645.
24. *Fischer G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C.* The eutectic and liquidus in the Al₂O₃-ZrO₂ system // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 12. P. 3447–3451.
25. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 4. P. 893–902.
26. *Ball R.G.J., Mignanelli M.A., Barry T.I., Gisby J.A.* The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 201. № C. P. 238–249.
27. *Wang T., Jin Z.* Thermodynamic assessment of the ZrO₂-AlO_{1.5} system // *J. Cent. South Univ. Technol.* 1997. V. 4. № 2. P. 108–112.
28. *Fabrichnaya O., Aldinger F.* Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ // *Zeitschrift für Met.* 2004. V. 95. № 1. P. 27–39.

29. *Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M., Aldinger F.* On the phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--AlO}_{1.5}$ system // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 420. № 1–2. P. 237–245.
30. *Fabrichnaya O., Lakiza S., Wang C., Zinkevich M., Aldinger F.* Assessment of thermodynamic functions in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 453. № 1–2. P. 271–281.
31. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / Ed. Cahn R.W. // Oxford: Pergamon Materials Series. 1998. V. 1. 478 p.
32. *Bowen N.L., Greig J.W.* The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1924. V. 7. № 4. P. 238–254.
33. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Новые данные о системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Докл. АН СССР. 1951. V. 78. № 2. P. 299–302.
34. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* К вопросу о муллите. Вопросы петрографии и минералогии АН СССР / Под ред. Афанасьева Г.Д. // М.: Изд-во АН СССР. 1953. V. 2. P. 245–255.
35. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Твердые растворы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1958. № 1. P. 8–11.
36. *Aramaki S., Roy R.* Revised phase diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 5. P. 229–242.
37. *Mao H., Selleby M., Sundman B.* Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system—modeling of mullite and liquid // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 9. P. 2544–2551.
38. *Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C.* Thermodynamic assessment of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ system // *Metall. Res. Technol.* 2017. V. 114. № 3. P. 304.
39. *Ban T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K.* Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. № 6. P. 1421–1427.
40. *Takei T., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K.* Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system using molecular dynamics simulation // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 1. P. 186–193.
41. *Geller R.F., Lang S.M.* System $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1949. V. 32. № Suppl. P. 157–159.
42. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Ликвация в системе $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 2. P. 157–161.
43. *Jones T.S., Kimura S., Muan A.* Phase relations in the system $\text{FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 3. P. 137–142.
44. *Butterman W.C., Foster W.R.* Zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ phase diagram // *Am. Mineral.* 1967. V. 52. № 5–6. P. 880–885.
45. *Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G.* Study and thermodynamic analysis of the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ system // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 2. P. 200–203.
46. *Kwon S.Y., Jung I.H.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO--ZrO_2 and $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
47. *Greca M.C., Emiliano J., Segadães A.M.* Revised phase equilibrium relationships in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. V. 9. № 4. P. 271–283.
48. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Electronic resource]. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения 30.03.2020).
49. *Žirnova N.* Schmelzdiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1934. V. 218. № 2. P. 193–200.